

## REDUCTION PIGMENTS

**Publication number:** WO0017277

**Publication date:** 2000-03-30

**Inventor:** VOGT REINER (DE); NEUGEBAUER EVA-MARIA (DE);  
SCHOEN SABINE (DE)

**Applicant:** MERCK PATENT GMBH (DE); VOGT REINER (DE);  
NEUGEBAUER EVA MARIA (DE); SCHOEN SABINE  
(DE)

**Classification:**





- International: C08K9/02; C09B67/00; C09B67/22; C09C1/28;  
C09C3/06; C09D7/12; C09D11/00; C09D201/00;  
C08K9/00; C09B67/00; C09C1/28; C09C3/06;  
C09D7/12; C09D11/00; C09D201/00; (IPC1-7):  
C09C1/00

- european: C01G1/00F; C08K9/02; C09B67/00M1; C09B67/00V






**Application number:** WO1999EP06609 19990908

**Priority number(s):** DE19981043014 19980919

**Also published as:**

 EP1114104 (A1)  
 EP1114104 (A0)  
 DE19843014 (A1)  
 EP1114104 (B1)

**Cited documents:**

 WO9319131  
 EP0601761  
 EP0707050  
 WO9739065  
 XP002128568  
more >>

**Report a data error here**

**Abstract of WO0017277**

The present invention relates to thin, wafer-shaped titanium dioxide reduction pigments based on SiO<sub>2</sub> wafers, in addition to the use thereof in colorants, paints, plastics, printing inks and glazes for ceramics and glass.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(1)



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup>:</b>  <b>C09C 1/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/17277</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 30. März 2000 (30.03.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/06609 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. September 1999 (08.09.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 43 014.0 19. September 1998 (19.09.98) „DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungstaaten ausser US):</b> MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> VOGT, Reiner [DE/DE]; Schulzweg 19, D-64289 Kranichstein (DE). NEUGE- BAUER, Eva-Maria [DE/DE]; Vilbeler Weg 9, D-64289 Darmstadt (DE). SCHOEN, Sabine [DE/DE]; Gundolfs- trasse 25, D-64287 Darmstadt (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> MERCK PATENT GMBH; Post- fach, D-64271 Darmstadt (DE).		<b>(81) Bestimmungstaaten:</b> CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen          Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen          eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> REDUCTION PIGMENTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> REDUKTIONSPIGMENTE  <b>(57) Abstract</b>  The present invention relates to thin, wafer-shaped titanium dioxide reduction pigments based on SiO <sub>2</sub> wafers, in addition to the use thereof in colorants, paints, plastics, printing inks and glazes for ceramics and glass.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die vorliegende Erfindung betrifft dünne, plättchenförmige Titandioxidreduktionspigmente auf Basis von SiO <sub>2</sub> -Plättchen, sowie deren Verwendung in Farben, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben und in Glasuren für Keramiken und Gläser.  <div style="text-align: right; margin-top: 20px;"> <i>erfolgt  in Verö. mit sich.  Schwabe vor Herrn.  Beant. Köpfer.</i> </div>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Reduktionspigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft dünne, plättchenförmige Titandioxid-reduktionspigmente auf der Basis von  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, sowie deren Verwendung in Farben, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben und in Glasuren für Keramiken und Gläser.

Die bekannten Titandioxidreduktionspigmente basieren auf der Verwendung von Glimmer oder Titandioxid-Plättchen als Basissubstrat. Das Titandioxid wird auf den beschichteten oder unbeschichteten Basissubstraten aufgefällt und nachfolgend zu den Titansuboxiden reduziert. Als Reduktionsmittel werden in der Regel gasförmige Reduktionsmittel wie Wasserstoff oder Ammoniak oder Metalle, wie z.B. Silizium oder Titan verwendet.

Aus der U.S. 4,948,631 ist ein Verfahren zur Herstellung besonders blaustichiger Perlglanzpigmente durch Reduktion von mit Titandioxid beschichteten Glimmerpigmenten mit Ammoniak bei Temperaturen von 750 bis 850 °C bekannt.

In der JP H4-20031 wird ein Verfahren zur Herstellung eines farbigen Glimmerpigments durch Mischen eines mit Titandioxid beschichteten Glimmerpigments mit Titan und Reduktion der erhaltenen Mischung im Vakuum bei 500 bis 1000 °C beschrieben.

Aus der DE-OS-196 18 562 ist ein Titandioxidreduktionspigment bekannt, das aus Titandioxid, Titansuboxiden und gegebenenfalls einem weiteren Metalldioxid oder Titanoxidnitrit besteht. Dieses Pigment wird erhalten durch Verfestigung einer wäßrigen Lösung einer thermisch hydrolysierbaren Titanverbindung auf einem endlosen Band, Ablösung der entstandenen Schicht, Beschichtung der erhaltenen Titandioxidplättchen im Naßverfahren mit weiterem Titandioxid, Trocknung und gegebenenfalls Kalzination und Behandlung in einer nicht oxidierenden Gasatmosphäre.

Nachteil der bekannten Pigmente ist jedoch, daß sie ein zu geringes Deckvermögen und/oder keinen Farbflop aufweisen.

5 Aufgabe der Erfindung ist es ein hochglänzendes plättchenförmiges Titandioxidreduktionspigment bereitzustellen, das oben beschriebene Nachteile nicht aufweist und sich durch ein hohes Deckvermögen und einen Farbflop auszeichnet.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein plättchenförmiges Farbpigment auf Basis eines  $\text{SiO}_2$ -Plättchens, das mit Titandioxid, ein oder mehreren Titansuboxiden und gegebenenfalls mit mindestens einem weiteren Metalloxid, Nichtmetalloxid und/oder Titanoxinitriden beschichtet ist. Dabei ist die Konzentration des  
15 Titandioxids in der Beschichtung in der Nähe der Substratoberfläche maximal und nimmt zur Pigmentoberfläche hin allmählich ab, und die Konzentration des gegebenenfalls vorhandenen weiteren Metalloxids an der Pigmentoberfläche maximal und nimmt zur Substratoberfläche hin allmählich ab, wobei in der Überzugsschicht Mischphasen dieser  
20 Oxide vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Titandioxidreduktionspigmente auf Basis von  $\text{SiO}_2$ -Plättchen zeichnen sich durch ihren Glanz, ihr hohes Deckvermögen und einen Farbflop aus.

25 Gegenstand der Erfindung sind somit dünne Titanreduktionspigmente auf Basis von  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, die mit Titandioxid, Titansuboxiden und gegebenenfalls mindestens einem weiteren Metalloxid, Nichtmetalloxid und/oder Titanoxinitrid beschichtet sind.

30 Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente in Farben, Druckfarben, Kunststoffen, Lacken, insbesondere im Autolack, und in Glasuren für Keramiken und Gläser.

35 Die erfindungsgemäßen Pigmente basieren auf  $\text{SiO}_2$ -Plättchen. Diese haben in der Regel eine Dicke zwischen 10 nm und 1000 nm,

5 vorzugsweise zwischen 300 und 500 nm. Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen beträgt zwischen 2 und 200 µm und insbesondere zwischen 5 und 150 µm. Derartige Pigmente werden z.B. auf einem endlosen Band hergestellt und basieren auf einer plättchenförmigen Matrix wie in der WO 93/08237 beschrieben. Die SiO<sub>2</sub>-Plättchen werden mit einer oder mehreren Metalloxidschichten versehen, wobei mindestens eine Schicht eine TiO<sub>2</sub>-Schicht ist. Die TiO<sub>2</sub>-Schicht ist 10 bis 1000 nm, vorzugsweise 40 bis 50 nm, dick.

10 Geeignete Metalloxide oder Metalloxidgemische auf den mit TiO<sub>2</sub> beschichteten SiO<sub>2</sub>-Plättchen sind Zirkonoxid, Zinkoxid, Eisenoxid und/oder Chromoxid, sowie TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemische. Die Beschichtung der SiO<sub>2</sub>-Plättchen kann z.B. erfolgen wie in der WO 93/08237 (naßchemische Beschichtung) oder DE-OS-196 14 637 (CVD-  
15 Verfahren) beschrieben. Vorzugsweise erfolgt die Beschichtung der SiO<sub>2</sub>-Plättchen naßchemisch.

Bei dem weiteren Metalloxid, das neben Titanoxid und Titansuboxiden im erfindungsgemäßen Pigment enthalten sein kann, kann es sich auch  
20 um das Oxidationsprodukt des eingesetzten Reduktionsmittels handeln. Hierbei handelt es sich insbesondere um die Oxide der Elemente Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Cr, Zr, Zn und Fe. Dieses Metalloxid ist in einer Konzentration von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Titandioxidmenge im erfindungsgemäßen  
25 Pigment enthalten.

Als Reduktionsmittel werden gasförmige Reduktionsmittel, wie zum Beispiel Wasserstoff oder feste Reduktionsmittel in Form von Metallpulvern, Legierungen von Metallen, Metallboriden, Metallcarbiden oder  
30 Metallsiliziden eingesetzt. Bevorzugt werden Pulver der Metalle/Nichtmetalle wie Bor, Aluminium, Silizium, Zink oder Eisen und insbesondere Silizium oder Kombinationen daraus verwendet.

35 Übliche Reduktionsmittel wie die Alkalimetalle können in flüssiger oder gasförmiger Phase eingesetzt werden. Als weitere Reduktionsmittel

sind Hydride wie LiH oder  $\text{CaH}_2$  zu nennen. Weiterhin kommen auch Kombinationen dieser Reduktionsmittel untereinander in Frage.

5 Die mit  $\text{TiO}_2$  und gegebenenfalls einem weiteren Metalloxid beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Plättchen und das Reduktionsmittel werden in einem Verhältnis von 100:1 bis 5:1 gemischt. In einer besonderen Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Pigment noch Ruß enthalten, der  
10 entweder direkt auf die plättchenförmigen Siliziumoxidpartikel aufgebracht oder zusammen mit dem Titandioxid im Naßverfahren auf die plättchenförmigen Siliziumdioxidpartikel aufgefällt wird. Einzelheiten werden in den deutschen Offenlegungsschriften DE 195 02 231, DE 42 22 372 und dem US-Patent U.S. 4,076,551 näher beschrieben.

15 Die Titandioxid beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Plättchen werden mit den oben beschriebenen festen Reduktionsmitteln in einem Verhältnis von 100:1 bis 5:1 intensiv gemischt und bei Temperaturen von mehr als 600 °C, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 1100 °C, für mehr als 10 Minuten, bevorzugt für 15 bis 60 Minuten, in einer nichtoxidierenden Atmosphäre  
20 behandelt.

Die Reduktionsreaktion wird in Gegenwart eines Halogenids, vorzugsweise eines Chlorids, beschleunigt. Insbesondere bevorzugt sind LiCl, NaCl, KCl,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  oder  $\text{CeCl}_3$ . Die Reaktionstemperatur kann in Gegenwart von Chlorid,  
25 wie z.B.  $\text{CaCl}_2$ , um 150 bis 300 °C verringert werden. Vorzugsweise sollte das Chlorid wasserfrei sein. Die Halogenidmengen können von 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das mit  $\text{TiO}_2$  überzogene  $\text{SiO}_2$ -Plättchen betragen.

30 Das erfindungsgemäße Pigment kann noch zusätzlich mit schwerlöslichen, fest haftenden anorganischen oder organischen Färbemitteln beschichtet werden. Bevorzugt werden Farblacke und insbesondere Aluminiumfarblacke verwendet. Dazu wird eine Aluminiumhydroxidschicht naßchemisch aufgefällt, die in einem zweiten Schritt mit einem  
35 Farblack verlackt wird. Das Verfahren ist aus der DE 24 29 762 und DE 29 28 287 bekannt.



Bevorzugt ist auch eine zusätzliche Beschichtung mit Komplexsalzpigmenten, insbesondere Cyanoferatkomplexen, wie z.B. Berliner Blau und Turnbulls Blau, wie sie in der EP 0 141 173 oder DE-PS 23 13 332 beschrieben wird.

5

Das erfindungsgemäße Pigment kann auch mit organischen Farbstoffen und insbesondere mit Phthalocyanin- oder Metallphthalocyanin- und/oder Indanthrenfarbstoffen nach DE 40 09 567 beschichtet werden. Dazu wird eine Suspension des Pigmentes in einer Lösung des Farbstoffes hergestellt und diese dann mit einem Lösungsmittel zusammengebracht, in welchem der Farbstoff schwer löslich oder unlöslich ist.

10

15

Weiterhin können auch Metallchalkogenide bzw. Metallchalkogenidhydrate und Ruß für eine zusätzliche Beschichtung eingesetzt werden.

20

25

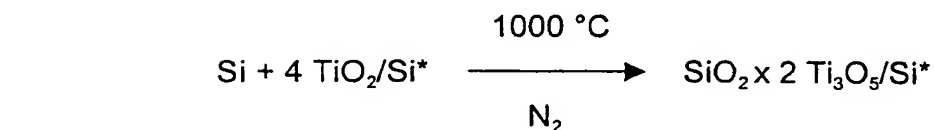
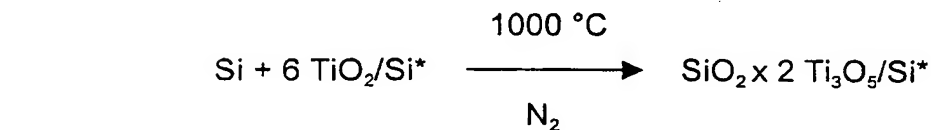
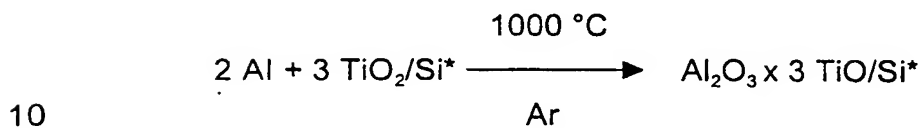
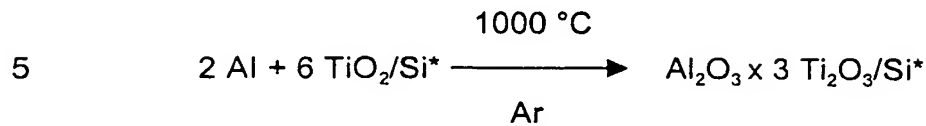
Die erfindungsgemäßen Farbpigmente werden hergestellt, indem man mit  $\text{TiO}_2$  überzogene  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit mindestens einem festen Reduktionsmittel, bevorzugt einem Erdalkalimetall, B, Al, Si, Zn, Fe, LiH,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{MgSi}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}$  oder  $\text{CaSi}_2$ , mischt und die Mischung in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre länger als 10 Minuten auf eine Temperatur von über 600 °C calciniert. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Reduktionspigmente wird häufig dem Gemisch aus Pigment und Reduktionsmittel Talkum in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, zugesetzt, was zu einer Verbesserung der Rieselfähigkeit der reduzierten Pigmente führt.

30

35

Die Reduktionsreaktion erfolgt in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre, wie z.B.  $\text{N}_2$ , Ar, He,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  wobei  $\text{N}_2$  oder Ar bevorzugt sind. Weiterhin bevorzugt sind Wasserstoff-Stickstoff-Gemische mit einem Wasserstoffanteil von vorzugsweise 3 Vol.-%. Im Fall von  $\text{N}_2$  oder  $\text{NH}_3$  können neben  $\text{TiO}_{2-x}$  auch TiN oder TiON entstehen. Dabei werden bei Temperaturen von  $\geq 800$  °C über einen Zeitraum von mehr als 10 Minuten, bevorzugt 15 Minuten bis 60 Minuten, auf den  $\text{SiO}_2$ -Plättchen feste Mischsuboxide oder Oxidbronzen in Form von

weichen, festen Pulvern gebildet. Die Reaktion wird anhand von einigen Beispielen erläutert:



$\text{Si}^* = \text{SiO}_2$ -Plättchen

Der Farbeffekt der Pigmente lässt sich in der Regel einstellen durch Veränderung

- 25
- der Teilchengröße des  $\text{SiO}_2$ -Plättchens (kleinere Teilchen führen zu einem weichen, seidigen Glanz, größere Teilchen zu einem strahlenden Glanz)
  - der Dicke der Titandioxidschicht (Interferenzfarbe)

30

  - der Art des festen Reduktionsmittels (niedriges Reduktionspotential ergibt blauschwarz, hohes Reduktionspotential ergibt schwarz bis gelbschwarz) und
  - der Menge des festen Reduktionsmittels.

35 Es ist weiterhin möglich, die Pigmente einer Nachbeschichtung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter-, und chemische Stabilität weiter erhöht,

oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS- 31 51 354, DE-OS- 32 35 017 oder DE-OS- 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage. Aufgrund der bereits ohne diese zusätzlichen Maßnahmen sehr guten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pigmente machen diese ggf. noch aufgetragenen Stoffe nur etwa 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere etwa 0 bis 3 Gew.-%, des gesamten Pigments aus.

Das erfindungsgemäße Pigment zeichnet sich gegenüber den bisher bekannten Titandioxidreduktionspigmenten durch einen höheren Glanz und eine sehr gleichmäßige Dicke aus. Die als Dicktoleranz bezeichnete Standardabweichung ist nicht größer als 10 %. Durch die planparallele Oberfläche und die enge Dicktoleranz der Pigmentteilchen wird eine sehr große Farbreinheit und sehr hohe Farbstärke erreicht.

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel, vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Farben, Druckfarben, Kunststoffe, Gläser und Keramiken.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der Reduktionspigmente allein oder in Kombination mit anderen Pigmenten, organischen oder anorganischen Farbstoffen und/oder Füllstoffen in Formulierungen wie Farben, Druckfarben, Lacke, Kunststoffe und Gläsern.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Pigmentmischungen enthaltend die erfindungsgemäßen Reduktionspigmente in Kombination mit handelsüblichen Pigmenten, wie z.B. anorganischen oder organischen Farbpigmenten, Effektpigmenten. Vorzugsweise enthalten die Pigmentgemische neben den Titanreduktionspigmenten alle dem Fachmann im Effektpigmentsektor gängigen Effektpigmente, z.B. wie Metalleffektpigmente aus Aluminium, Kupfer, Zink, Zinn und ihre Legierungen, wobei insbesondere Aluminium- und Goldbronzelegierungen bevorzugt zu nennen sind. Weiterhin bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentgemische beschichtetes oder unbeschichtetes plättchenförmiges

5 Eisenoxid, Aluminiumflakes oder beschichtete Aluminiumflakes. Derartige Effektpigmente werden von der BASF unter dem Namen Paliocrom®, von den Eckart-Werken unter dem Namen Standart® und von der Firma Flex vertrieben. Weiterhin zu nennen sind Perlglanzpigmente, BiOCl, funktionelle Pigmente, LCPs (Liquid Crystal Pigments), holographische Pigmente, mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete Glas- oder Graphitplättchen und BiOCl.

10 Perlglanzpigmente, mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppenpigmente, sind erhältlich z.B. von der Fa. Merck KGaA, Darmstadt unter dem Handelsnamen Iriodin®. Letztere sind z.B. bekannt aus den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 988, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 15 32 11 602 und 32 53 017. Insbesondere werden mit TiO<sub>2</sub> und/oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete Glimmerpigmente eingesetzt. Als Schichtsilikat sind sowohl der natürliche als auch der synthetische Glimmer geeignet.

20 Die Titanreduktionspigmente können in jedem Verhältnis mit ein oder mehreren anorganischen oder organischen Pigmenten, Farbstoffen, Füllstoffen gemischt werden. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis Titanreduktionspigment zu kommerziell erhältlichen Pigmenten bzw. Farbstoffen 10:1 bis 1:10.

25 Die erfindungsgemäße Pigmentmischung ist einfach und leicht handzuhaben. Die Pigmentmischung kann durch einfaches Einrühren in das Anwendungssystem eingearbeitet werden. Ein aufwendiges Mahlen und Dispergieren der Pigmente ist nicht erforderlich.

30 Die erfindungsgemäße Pigmentmischung kann zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Agrarfolien, Knopfpasten, Saatgutbeschichtung, Lebensmitteleinfärbung oder Arzneimittelüberzügen verwendet werden. Die Konzentration der Pigmentmischung im pigmentierenden Anwendungssystem liegt in der Regel zwischen 0,01 und 35 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, bezogen auf den

Gesamtfestkörpergehalt des Systems. Sie ist in der Regel abhängig vom konkreten Anwendungsfall.

5       Kunststoffe enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch bestehend aus Titanreduktionspigment und Effekt- und/oder Perlglanzpigment in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.-%, zeichnen sich häufig durch einen besonderen Sparkle-Effekt aus.

10       Im Lackbereich, insbesondere im Automobillack, wird das Pigmentgemisch bestehend aus Titanreduktionspigment und Effekt- und/oder Perlglanzpigment in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Im Lack hat die erfindungsgemäße Pigmentmischung den Vorteil, daß der angestrebte Farbflop-Effekt durch eine einschichtige Lackierung  
15       (Einschichtsysteme bzw. als Basecoat im 2-Schichtaufbau) erzielt wird. Dieser Farbflop ist auch im diffusen Licht sehr deutlich ausgeprägt.

20       Bei der Pigmentierung von Bindemittelsystemen, z. B. für Farben und Druckfarben für den Tiefendruck, Offsetdruck oder Siebdruck, haben sich insbesondere Pigmentgemische bestehend aus Titanreduktionspigment und Effekt- und/oder Perlglanzpigment und/oder Aluminium- und Goldbronzepasten der Fa. Eckart-Werke als besonders geeignet erwiesen. Das Pigmentgemisch wird in die Druckfarbe in Mengen von 2-50 Gew.-%, vorzugsweise 5- 30 Gew.-%, und insbesondere 8-15 Gew.-%, einge-  
25       arbeitet. Die Druckfarben enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch zeigen sehr reine Farbtöne und sind aufgrund der niedrigen Werte für die Viskosität gut verdruckbar.

30       Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Pigmentpräparate enthaltend die Titanreduktionspigmente allein oder in Kombination mit organischen oder anorganischen Pigmenten, Farbstoffen, Bindemitteln und gegebenenfalls Additiven, die in Form eines weitgehend lösungsmittelfreien, rieselfähigen Granulats vorliegen. Derartige Granulate enthalten bis zu 95 Gew.-% des Titanreduktionspigments. Eine Pigmentzubereitung, bei der das  
35       erfindungsgemäße Pigmentgemisch mit einem Bindemittel und mit Wasser und/oder einem organischen Lösemittel und gegebenenfalls

Additivenangepastet wird, und die Paste nachfolgend getrocknet und in eine kompakte Teilchenform, z. B. Granulate, Pellets, Briketts, Masterbatch, Tabletten, gebracht wird, ist insbesondere als Vorprodukt für Druckfarben geeignet.

5

Gegenstand der Erfindung sind somit auch Pigmentpräparate enthaltend das erfindungsgemäße Titanreduktionspigment.

10

Die im folgenden angegebenen Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie zu begrenzen.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

15

100g  $\text{TiO}_2$  beschichtete  $\text{SiO}_2$ -Plättchen der Teilchengröße 5-40  $\mu\text{m}$  der Fa. Merck KGaA werden mit 0,76 g Silizium-Pulver, 0,5 g  $\text{CaCl}_2$  (wasserfrei) und 1 g Talkum gemischt und gut homogenisiert. Anschließend wird das Pigmentgemisch in einem  $\text{N}_2$ -Strom 0,5 h bei 900 °C geglüht. Das Produkt weist eine dunkle Körperfarbe auf. Die Interferenzfarbe wechselt von rot-lila (steiler Blickwinkel) zu blau-grün (flacher Blickwinkel).

20

##### Beispiel 2

25

Farbe : 1,5 % Titansuboxid beschichtete  $\text{SiO}_2$ -Plättchen der Teilchengröße 5-40  $\mu\text{m}$  hergestellt nach Beispiel 1  
1,0 % Eisenoxid-Orange  
0,7 % Chromtitan P.Br. 24/77310  
0,7 % Graphitan 7525 (Fa. Ciba)  
30 0,5 % Eisenoxid P4 42/77492  
0,4 % micronisiertes  $\text{TiO}_2$ , 35 nm  
Pigment : Bindemittel 38/100

30

35

Man erhält einen oliven Grundton mit silberblauen Highlights, wobei die Lackierung eine Variation im Downflop nach grün aufweist.

Vergleichsbeispiel:

Farbe: 1,5 % Iridin® 9605 SW (Titansuboxid beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 10-40 µm der Fa. Merck KGaA)  
5 1,0 % Eisenoxid-Orange  
0,7 % Chromtitan P.Br. 24/77310  
0,7 % Graphitan 7525  
0,5 % Eisenoxid P4 42/77492  
0,4 % micronisiertes TiO<sub>2</sub>, 35 nm  
10 Pigment : Bindemittel 38/100

Man erhält ausschließlich einen oliven Grundton mit silberblauen Highlights.

15 Beispiel 3:

Farbe: 3,0 % Titansuboxid beschichtete SiO<sub>2</sub>-Plättchen gemäß  
Beispiel 1  
0,7 % Graphitan 7525  
20 0,5 % Phthalocyaninblau PB 15:1 / 74160  
0,3 % Gasruß P.BK. 7/77266

Man erhält als Grundton ein mittleres Stahlblau mit silberblauen Highlights, welches einen Downflop nach grünlich aufweist.

25

Vergleichsbeispiel:

Farbe: 3,0 % Titandioxid beschichtete SiO<sub>2</sub>-Plättchen  
0,7 % Graphitan 7525  
30 0,03 % Phthalocyaninblau PB 15:1 / 74160  
0,03 % Gasruß P.BK. 7/77266

Man erhält als Grundton ein mittleres Stahlblau, welches einen Downflop nach grünlich aufweist. Die Lackierung ist gegenüber Beispiel 3 deutlich transparenter.

35

### Patentansprüche

1. Reduktionspigmente auf Basis von  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit Titandioxid, ein oder mehreren Titansuboxiden und gegebenenfalls mit mindestens einem Metalloxid, Nichtmetalloxid und/oder Titanoxinitrid beschichtet sind.  
5
2. Reduktionspigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den anderen Metalloxiden und/oder Nichtmetalloxiden um Oxide der Elemente Li, Na, K, Mg, Ca, B, Al, Si, Cr, Zr, Zn und Fe handelt.  
10
3. Reduktionspigmente nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das andere Metalloxid und/oder Nichtmetalloxid in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Titandioxidmenge im Pigment vorliegt.  
15
4. Verfahren zur Herstellung von Reduktionspigmenten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit  $\text{TiO}_2$  und gegebenenfalls mindestens einem weiteren Metalloxid beschichtete  $\text{SiO}_2$ -Plättchen in einem Verhältnis von 100:1 bis 5:1 mit mindestens einem festen Reduktionsmittel mischt, und daß man die Mischungen in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre bei einer Temperatur von mehr als 600 °C calciniert.  
20  
25
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel ein Erdalkalimetall, B, Al, Si, Zn, Fe, LiH,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{MgSi}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}$  oder  $\text{CaSi}_2$  ist.  
30
6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit  $\text{TiO}_2$  und gegebenenfalls mindestens einem weiteren Metalloxid beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit einem Halogenid in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-% mischt.  
35



7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Halogenid bevorzugt um LiCl, NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> oder CeCl<sub>3</sub> handelt.

5

8. Verwendung der Reduktionspigmente gemäß Anspruch 1 allein oder in Kombination mit handelsüblichen Pigmenten in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, und in Glasuren für Keramiken und Gläser.

10

9. Formulierungen, die ein Reduktionspigment nach Anspruch 1 enthalten.

10. Trockenpräparate, die ein Reduktionspigment nach Anspruch 1 enthalten.

15

20

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/06609

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 19131 A (MERCK PATENT GMBH) 30 September 1993 (1993-09-30) the whole document	1-10
X	EP 0 601 761 A (SHISEIDO CO LTD) 15 June 1994 (1994-06-15) page 1, line 49 -page 2, line 11 page 2, line 40 - line 54 page 4, line 20 - line 26; claims 1-4	4-6
A	claim 6	7
A	EP 0 707 050 A (SHISEIDO CO LTD) 17 April 1996 (1996-04-17) page 3, line 4 -page 5, line 32	1-7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 January 2000

Date of mailing of the international search report

02/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No  
PCT/EP 99/06609

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 39065 A (BASF AG ;MRONGA NORBERT (DE); SCHMID RAIMUND (DE)) 23 October 1997 (1997-10-23) page 3, line 42 -page 4, line 4 page 4, line 12 - line 20; claim 6 ---	8-10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199120 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class G01, AN 1991-144003 XP002128568 & JP 03 079673 A (SHISEIDO CO LTD), 4 April 1991 (1991-04-04) abstract -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06609

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9319131	A	30-09-1993	CA 2132853 A	30-09-1993
			CN 1076707 A	29-09-1993
			CZ 9402322 A	18-01-1995
			DE 69307501 D	27-02-1997
			DE 69307501 T	12-06-1997
			EP 0632821 A	11-01-1995
			ES 2098777 T	01-05-1997
			FI 944430 A	23-09-1994
			JP 7504932 T	01-06-1995
			MX 9301669 A	01-09-1993
			US 5540769 A	30-07-1996
EP 0601761	A	15-06-1994	AT 159973 T	15-11-1997
			DE 69315044 D	11-12-1997
			DE 69315044 T	05-03-1998
			JP 6321540 A	22-11-1994
			JP 6211521 A	02-08-1994
EP 0707050	A	17-04-1996	JP 8109339 A	30-04-1996
			US 5711798 A	27-01-1998
WO 9739065	A	23-10-1997	DE 19614636 A	16-10-1997
			EP 0948571 A	13-10-1999
JP 3079673	A	04-04-1991	JP 1732810 C	17-02-1993
			JP 4020031 B	31-03-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06609

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09C1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 19131 A (MERCK PATENT GMBH) 30. September 1993 (1993-09-30) das ganze Dokument	1-10
X	EP 0 601 761 A (SHISEIDO CO LTD) 15. Juni 1994 (1994-06-15) Seite 1, Zeile 49 -Seite 2, Zeile 11 Seite 2, Zeile 40 - Zeile 54 Seite 4, Zeile 20 - Zeile 26; Ansprüche 1-4	4-6
A	Anspruch 6	7
A	EP 0 707 050 A (SHISEIDO CO LTD) 17. April 1996 (1996-04-17) Seite 3, Zeile 4 -Seite 5, Zeile 32	1-7
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte lones Aktenzeichen

PCT/EP 99/06609

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 97 39065 A (BASF AG ;MRONGA NORBERT (DE); SCHMID RAIMUND (DE))  23. Oktober 1997 (1997-10-23)  Seite 3, Zeile 42 -Seite 4, Zeile 4  Seite 4, Zeile 12 - Zeile 20; Anspruch 6  ---</p>	8-10
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 199120  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class G01, AN 1991-144003  XP002128568  &amp; JP 03 079673 A (SHISEIDO CO LTD),  4. April 1991 (1991-04-04)  Zusammenfassung  -----</p>	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06609

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9319131 A	30-09-1993	CA 2132853 A	30-09-1993
		CN 1076707 A	29-09-1993
		CZ 9402322 A	18-01-1995
		DE 69307501 D	27-02-1997
		DE 69307501 T	12-06-1997
		EP 0632821 A	11-01-1995
		ES 2098777 T	01-05-1997
		FI 944430 A	23-09-1994
		JP 7504932 T	01-06-1995
		MX 9301669 A	01-09-1993
		US 5540769 A	30-07-1996
EP 0601761 A	15-06-1994	AT 159973 T	15-11-1997
		DE 69315044 D	11-12-1997
		DE 69315044 T	05-03-1998
		JP 6321540 A	22-11-1994
		JP 6211521 A	02-08-1994
EP 0707050 A	17-04-1996	JP 8109339 A	30-04-1996
		US 5711798 A	27-01-1998
WO 9739065 A	23-10-1997	DE 19614636 A	16-10-1997
		EP 0948571 A	13-10-1999
JP 3079673 A	04-04-1991	JP 1732810 C	17-02-1993
		JP 4020031 B	31-03-1992

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**